

WPI / Thomson

AN - 1984-130177 [21]
A - [001] 014 02& 032 034 037 040 041 046 047 050 061 062 063 126 127 13&
134 174 231 27& 28& 41& 473 51& 519 54& 541 543 551 567 58& 597 600
672 679 723
AP - JP19820174772 19821005; JP19820174775 19821005
CPY - JAPS
DC - A18 A95
DW - 198421
IC - C08L21/00; C08L23/16; C08L51/06
IN - AKIYAMA T; KOIDE T; TAKEUCHI Y
KS - 0003 0009 0209 0218 0226 0241 0242 0250 0251 0762 1180 1187 1194 1201
1208 2020 2121 2123 2589 2605 2629 2826 3151 3153 3154 3252
LNKA- 1984-054942
MC - A04-E03 A04-G06A A04-G08 A04-G09 A07-A02A A12-T01
PA - (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
PN - JP59064646 A 19840412 DW198421
PR - JP19820174775 19821005
XIC - C08L-021/00; C08L-023/16; C08L-051/06; C08L-101/00; C08L-023/00;
C08L-051/00; C08L-051/02; C08L-007/00
AB - Compsn. contains at least 30 pts. wt. rubber blend comprising 50-90
wt% of EPR elastomer and 10-50 wt% of graft copolymer of EPR elastomer
with vinyl chloride. The EPR pref. is terpolymer of ethylene,
propylene and non-conjugated diene (e.g. ethylidene norbornene,
dicyclopentadiene and/or 1,4-hexadiene). The graft copolymer is prepd.
by graft polymerising vinyl chloride in the presence of
ethylene/propylene/non-conjugated diene rubber. The compsn. provides
vulcanised prods. having light colour, good mechanical properties,
weather resistance and adhesion.
AW - ETHYLENE@ PROPYLENE@
AWW - ETHYLENE@ PROPYLENE@
ICAI- C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L23/16; C08L51/00; C08L51/02;
C08L51/06; C08L7/00
ICCI- C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L51/00; C08L7/00
INW - AKIYAMA T; KOIDE T; TAKEUCHI Y
IW - LIGHT COLOUR RUBBER COMPOSITION TYRE BLEND EPR ELASTOMER GRAFT
COPOLYMER POLYVINYL CHLORIDE
IWW - LIGHT COLOUR RUBBER COMPOSITION TYRE BLEND EPR ELASTOMER GRAFT
COPOLYMER POLYVINYL CHLORIDE
NC - 1
NPN - 1
OPD - 1982-10-05
PAW - (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
PD - 1984-04-12
TI - Light colour rubber compsn. for tyres - include blend of EPR elastomer
and graft copolymer of EPR elastomer with vinyl! chloride

② 公開特許公報 (A)

昭59—64646

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 21/00
// (C 08 L 21/00
23/16
51/06)

識別記号

庁内整理番号
6681—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

6609—4 J
7167—4 J

(全 4 頁)

⑤ タイヤ用明色ゴム組成物

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

① 特 願 昭57—174772

② 発 明 者 竹内泰雄

② 出 願 昭57(1982)10月5日

東京都中央区築地二丁目11番24

⑦ 発 明 者 秋山健

号日本合成ゴム株式会社内

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

① 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24
号

⑦ 発 明 者 小出利幸

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤ用明色ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. エチレン—プロピレン共重合体ゴム50～90重量%と、エチレン—プロピレン共重合体ゴムと塩化ビニルとのグラフト重合体10～50重量%とからなる混合物をゴム成分100重量部中に少なくとも30重量部含有することを特徴とするタイヤ用明色ゴム組成物。

2. 上記混合物がエチレン—プロピレン共重合体ゴム60～85重量%と、エチレン—プロピレン共重合体ゴムと塩化ビニルとのグラフト重合体40～15重量%とからなる混合物である特許請求の範囲第1項の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた機械的特性を有し、しかも耐候性と接着性の優れたタイヤ用明色ゴム組成物に関する。

タイヤ用明色ゴム組成物は通常のタイヤ用ゴム

組成物と同様種々の適簡な物理的、ならびに機械的性質及び他のゴムとの加硫接着性が要求されるが、他のタイヤ用ゴム組成物に比べて特に耐オゾン性、耐候性に優れた特性が要求される。

このような観点から、従来タイヤ用明色ゴムとして、共役ジエンゴムに耐候性、耐オゾン性および耐熱性に優れたゴム、例えばエチレン—プロピレン共重合体ゴム(以下単にEPゴムという)、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、あるいはクロロスルホン化ポリエチレン等、を混合したゴム組成物が使用されている。しかしながらこれらゴム組成物は、何れも明色タイヤ用組成物としては十分耐候性を満足しておらず、他のゴムとの接着性の面で十分なものとなっていない。

発明者らは、EPゴムの耐熱性、耐候性、耐オゾン性の優れた特性を利用すべく鋭意研究を続けていたところ、EPゴムに、EPゴムと塩化ビニルとのグラフト共重合体(以下単にEVGという)を特定割合で混合したゴム組成物が、明色タイヤに要求される動的特性を満足し、更に耐候性、他

ゴムとの加硫接着性の一段と優れたゴム組成物が得られることを見出し、本発明に至つたものである。

即ち本発明は EP ゴム 50～90 重量%と、EVG 10～50 重量%との混合物を、ゴム成分 100 重量部中に少くとも 30 重量部含有してなるタイヤ用明色ゴム組成物に関する。EP ゴムに EVG を混合して改質することは従来行われているが、耐候性ならびに特に他のゴムとの接着性の改良に有効であることはこれまでに確認されていない。更に重要な点はこのような改質をして得たゴム組成物を明色タイヤ用として用いたときタイヤとしての特性を全くそこなわれることなく目的を達することである。

本発明に用いる EVG においてベースポリマーとなる EP ゴムの割合は 20～50 重量%とするのが望ましい。EP ゴムの含有率が低くなると EVG を EP ゴムに混合したとき相溶性が悪くゴム弾性が悪くなり、また高くなりすぎると目的とする塩化ビニル分の含量が減り、所期の目的を達

くは EP ゴム 60～85 重量%に対して EVG 15～40 重量%である。EVG 量が 10 重量%未満では耐候性および加硫接着性に対する改質効果が得られない。

一方 EVG 量が 50 重量%を越えるとゴム弾性および動的特性が損われる。

本発明のゴム組成物にはゴム成分として天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンゴム等の他のジエン系ゴムを混合して使用することが出来る。

しかしながら耐候性および接着性の改質効果の面からは、ジエン系ゴムのブレンド率はゴム成分 100 重量部に対して 70 重量部未満であり、好ましくは 50 重量部未満である。

通常タイヤ用明色ゴム材料は、ゴム組成物に白色充填剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、軟化剤、老化防止剤、顔料、加硫剤、加硫促進剤等の周知の添加剤を加えて得る。

EP ゴム、ジエン系ゴム、EVG、およびその他の添加剤の混合は、例えばバンパリーミキサー

することが出来ない。EVG 調製に使用する EP ゴムはエチレンとプロピレンのほか、非共役ジエン例えばエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を第三成分として少くとも一種を含むエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴムで一般に市販されているものをそのまま用いることができる。

EVG の調製法は特に制限的でなく、EP ゴムの存在下に塩化ビニルをグラフト重合して得られ、例えば特開昭 50-33286、特開昭 50-153089 等に示された方法が利用出来る。

本発明において使用する EP ゴムはエチレンとプロピレンさらに非共役ジエンとしてエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を第三成分として少なくとも一種含むエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴムで一般に市販されているものを用いることができる。

また EP ゴムと EVG の配合比は EP ゴム 50～90 重量%に対して EVG 10～50 重量%好まし

ロールミル等を用いた通常の方法で行なうことが出来る。又この混合物は通常のゴム組成物と同様に押出機、カレンダーロール等を用い、任意の形状に成形できる。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。各実施例中の試験項目の測定は次の通り。

(1) ロール加工性

未加硫配合物を 10 インチロールに、ロール温度 70 ± 5 °C、ロール間隙 2.0 mm に調節して巻つけ、タイトに巻つくまでに要する時間、巻つき状態の良否により O Δ X の三段階に分け加工性の指標とした。

(2) 引張り強さ (T_B)、伸び (E_B)

160 °C 蒸気プレスで 30 分加硫し JIS K 6301 に準拠して測定した。

(3) 耐屈曲亀裂成長性

JIS K 6301 に準拠して測定した。試験片に 2.5 mm の穴をあけ、それが 1.5.0 mm に生長する迄の曲げ回数を測定し EP_{ゴム} 単味のサンプルで行なつたときの値を 100 とし、夫々指数にて

表示した。

(4) 耐屈曲性

J I S K 6 3 0 1 に準拠して行なつた。亀裂が発生する迄の曲げ回数を、 E_B 単味のサンプルで行つたときの値を 1 0 0 として夫々指数で表示した。

(5) 接着力

下記表に示す N R カーカス配合と 1 6 0 ℃ 3 0 分加硫を行ないテンシロン万能試験機を用い 5 0 mm / 分のテストスピードで剥離したときの結果を示した。

R S S # 1 (天然ゴム)	100 (重量部)
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	1
S R F カーボン	3.5
ナフテン系オイル	4
老化防止剤 (N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン)	1
イオウ	2.8
メルカプトベンゾチアゾール	0.8

(6) 耐候性

加硫シートを 6 ケ月間日光曝露後、およびウェザー・オー・メーター (W-U-M) でブラックパネル温度 6 3 ℃、3 0 0 時間曝露後の亀裂の有無、 E_B 、 T_B ならびに白色度 (スガ試験機製調色色差計使用) を測定した。

実施例 1 ~ 3 比較例 1 ~ 3

下記第 1 表に示す組成割合 (重量比) で、1 7 0 ℃、7 6 回 / 分に設定した 1.7 L 容量のパンバリーミキサーを用い、成分ごとに 7 ~ 8 分間混練して $E V G$ または $P V C$ が充分溶解して、 $E P$ ゴムと混合していることを確認し組成物を得た。

第 1 表

組成物材料	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
$E P D M (J S R E P 3 3) * 1$	80	70	60	100	30	70
$E V G (E P D M 分 3 0 \%) * 2$	20	30	40	—	70	—
$P V C (重 合 度 8 0 0) * 3$	—	—	—	—	—	30
2,6-ジターシャリーブチル- p -クレゾール	1.0	}	}	}	}	}
オクチル スズ マレート	0.5					

備考

- * 1 エチリデンノルボルネン系 $E P D M$ 、プロピレン重量 4 3 重量部、沃架価 2 6、 $M L 1 + 4$ (100 ℃) 4 5 日本合成ゴム製。
- * 2 特開昭 5 0 - 3 3 2 8 6 号公報の方法にて製造、用いた $E P D M$ はジクロロペンタジエン系。
- * 3 商品名ビニクロン 3 0 0 0 L、三井東圧化学製

上記の組成物に夫々下記第 2 表に示す割合 (重量) の添加物を加え配合物を得た。7 0 ℃、6 5 回 / 分に設定した 1.7 L 容量のパンバリーミキサーに先づ組成物、酸化亜鉛、ステアリン酸、白色ファイラー、パラフィン系オイルを投入し、混練した後イオウ、加硫促進剤を 1 0 インチ型ロール機にて添加した。

第 2 表

組成物	101.5 (重量部)
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
白色ファイラー	65
パラフィン系オイル	5
イオウ	1.5
ジベンゾチアジルスルフィド	1.0
メルカプトベンゾチアゾール	0.5
テトラメチルチウラムモノスルフィド	0.2

これら配合物について試験を行なつた。結果を第 3 表に示す。この結果から明らかなように本発明のゴム組成物は、 E_B を損うことなく、ロール加工性、 T_B 、屈曲性、耐候性、接着力が顕著に改良されている。

これに対し $E V G$ の混合量が多い場合には (比較例 2)、耐候性は改良されるが、ゴム弾性が損われ、屈曲性が低下していることが明らかである。また $E V G$ の代りにポリ塩化ビニルを使用した場

合には(比較例3), T_Bならびに接着性が大幅に低下していることが示されている。またこの場合にはEPゴムとの相溶性が悪かつた。

第3表

測定項目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ローカル加工性	○	○	○	○△	○	×
						(粘着する)
EP (%)	400	410	400	390	190	340
T _B (kgf/cm)	109	125	122	49	96	31
耐亀裂成長性(指数)	1000	4000	5000	100	300	100
耐屈曲性(指数)	190	210	230	100	5	15
接着強さ(kgf/インチ)	16.4	16.2	15.4	10.9	7.6	1.6
耐候性						
日光曝露(6ヶ月)						
亀裂有無	なし	なし	なし	あり	なし	なし
T _B 変化率(%)	-35	-33	-24	-46	-25	-18
EP変化率(%)	-20	-19	-19	-63	-15	-35
白色度 { オリジナル	81.5	80.5	82.5	79.8	82.6	80.5
曝露後	65.4	67.6	66.7	56.5	67.6	65.6
W-O-M(300 hrs)						
亀裂有無	なし	なし	なし	あり	なし	なし
T _B 変化率(%)	-33	-29	-28	-49	-21	-15
EP変化率(%)	-25	-22	-17	-60	-10	-43
白色度 { オリジナル	81.5	80.5	82.5	79.8	82.6	80.5
曝露後	62.1	60.5	63.4	51.7	64.2	60.0

実施例4~5, 比較例4~4

EPゴムをジエン系ゴムとのゴムブレンド系として, 実施例1~3の方法を繰返した。組成物配合割合を第4表に示す。

第4表

組成物材料	実施例		比較例	
	4	5	4	5
EPDM (JSR EP33)	24	42	12	30
EVG (EPDM 30%)	16	28	8	—
SBR (JSR 1502)	—	—	—	30
NR (エアードライ)	60	30	80	40
2,6-ジターシャリーブチル-P -クレゾール	0.5			
オクチル スズ マレート	0.2			

試験結果を第5表に示す。実施例1~3の場合と同様に耐候性および接着性に顕著な効果が認められる。

第5表

測定項目	実施例		比較例	
	4	5	4	5
ローカル加工性	○	○	○	○
EP (%)	640	640	690	590
T _B (kgf/cm)	126	103	164	128
耐亀裂成長性(指数)	97	186	100	118
耐屈曲性(指数)	105	168	100	240
接着強さ(kgf/インチ)	17.8	18.1	15.1	14.0
耐候性				
日光曝露(6ヶ月)				
亀裂有無	なし	なし	あり	あり
T _B 変化率(%)	-28	-25	-40	-42
EP変化率(%)	-29	-28	-55	-48
白色度 { オリジナル	79.0	79.5	78.3	77.6
曝露後	66.0	67.8	56.2	54.5
W-O-M 300 hrs				
亀裂有無	なし	なし	あり	あり
T _B 変化率(%)	-29	-27	-47	-51
EP変化率(%)	-20	-23	-60	-56
白色度 { オリジナル	79.0	79.5	78.3	77.6
曝露後	62.7	64.0	54.0	52.9